ÜBER EINIGE DERIVATE

DER

NAPHTALSÄURE

UND DES

ACENAPHTENCHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRITZ ZUCKMAYER

AUS MAINZ (HESSEN).

MAINZ, 1898.

BUCHDRUCKEREI VON H. PRICKARTS.

ÜBER EINIGE DERIVATE

DER

NAPHTALSÄURE

UND DES

ACENAPHTENCHINONS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER PHILOSOPHISCHEN DOCTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VON

FRITZ ZUCKMAYER

AUS MAINZ (HESSEN).

MAINZ, 1898.

BUCHDRUCKEREI VON H. PRICKARTS.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548622_0159

Die Naphtalsäure wurde zuerst von *Behr* und *van Dorp*[1]) im Jahre 1874 durch Oxydation von Acenaphten mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure dargestellt. *Eckstrand*[2]) erhielt einen mit dem von obengenannten Forschern identischen Körper aus α_1—α_1 Cyannaphtoësäure durch Verseifung. Die Cyannaphtoësäure wurde aus Amidonaphtoësäure, die durch Reduction der Nitronaphtoësäure erhalten war, dargestellt. Er hat damit bewiesen, dass in der Naphtalsäure die beiden Carboxylgruppen in der Peristellung (1 : 8) stehen. *Graebe* und *Veillon* haben die Oxydation des Acenaphtens weiter studirt und gefunden, dass die Ausbeuten an Naphtalsäure steigen, wenn man anstatt in schwefelsaurer Lösung in Eisessig mit Kaliumbichromat oxydirt. Zu gleicher Zeit stellten sie fest, dass bei der Oxydation noch ein zweiter, chinonartiger Körper entsteht, der bei weiterer Oxydation in Naphtalsäure übergeführt wird. *Anselm* hat in seiner Dissertation[3]) dieses Oxydationsverfahren weiter ausgearbeitet und eine Methode angegeben, nach der man nahezu die Theorie Naphtalsäure von dem angewandten Acenaphten erhält. *Graebe* und *Gfeller*[4]) haben dieses Verfahren dahin modificirt, dass sie zur Oxydation Natriumbichromat statt Kaliumbichromat anwandten; es wurden dabei zwar nicht ganz die Ausbeuten von *Anselm* erreicht, aber die Oxydation verlief in viel kürzerer Zeit, 3 Stunden, während man nach *Anselm* 20 Stunden oxydiren musste. Die geringeren Ausbeuten sind dem Umstande zuzuschreiben, dass bei Anwendung von Natriumbichromat und einer kürzeren Oxydationszeit grössere Mengen des chinonartigen Körpers entstehen. Der chinonartige Körper wurde zuerst von *Anselm* rein dargestellt und analysirt. Die Analyse bestätigte die Vermuthung, dass Acenaphtenchinon vorlag. *Graebe* und *Gfeller* haben diesen Körper nach ihrem

[1]) Ann. chem. pharm. 172. 266.
[2]) B. B. XX. 241.
[3]) Inaugural-Dissertation, Basel 1890.
[4]) *Graebe* und *Gfeller*, Liebig's Ann. 276, 1—20; B. B. XXV. 654.

Oxydationsverfahren in grösseren Mengen dargestellt und näher charakterisirt. Nachdem durch diese Arbeiten die Naphtalsäure ein zugänglicheres Product geworden war, hat *Jaubert*[1]) einige Derivate der Naphtalsäure dargestellt.

Zur weiteren Charakterisirung der Naphtalsäure und des Acenaphtenchinons wurde folgende Arbeit ausgeführt.

I. Derivate der Naphtalsäure.

Die Naphtalsäure wurde nach *Graebe* und *Gfeller* dargestellt und zwar wurden Portionen von je 50 g Acenaphten verarbeitet. Das rohe Naphtalsäureanhydrid wurde durch Kochen mit verdünnter Natronlauge vom gebildeten Acenaphtenchinon getrennt, die alkalische Lösung alsdann heiss mit verdünnter Salzsäure gefällt und das so erhaltene Naphtalsäureanhydrid ohne weitere Reinigung verarbeitet.

A. Oxynaphtalsäure und Derivate derselben.

Anselm hat gezeigt, dass beim Behandeln von Naphtalsäure mit rauchender Schwefelsäure, die 25% destillirbares Anhydrid enthält, bei Wasserbadtemperatur eine Monosulfosäure entsteht.

50 g Naphtalsäure wurden in 250 g rauchende Schwefelsäure von 25 % Anhydridgehalt eingetragen und zwar mit der Vorsicht, dass sich das Reactionsgemisch nicht über 80—90° C. erwärmte. Nach vollendetem Eintragen wurde noch ungefähr eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, wonach meistens die Reaction beendet war, was daran erkannt wurde, dass sich beim Eingiessen des Reactionsgemisches in Wasser keine Naphtalsäure mehr abschied. Die nun so erhaltene Lösung der Sulfosäure wurde auf Eis gegossen, sodann mit der genügenden Menge gesättigter Kochsalzlösung versetzt und aufgekocht. Dabei scheidet sich das ziemlich schwer lösliche saure Natriumsalz der Naphtalsulfosäure aus, das abgesaugt, mit Kochsalzlösung gewaschen und getrocknet wurde. Das rohe Salz stellt ein bräun-

[1]) *Jaubert*, B. B. XXVIII. 360.

liches Pulver dar, das zur Weiterverarbeitung ohne Reinigung geeignet ist.

Oxynaphtalsäureanhydrid.

Durch Schmelzen der Naphtalsulfosäure mit Aetzkali musste man zu einer Oxysäure gelangen, und wurden Versuche in dieser Richtung gemacht.

Es stelllte sich heraus, dass die bequemste Methode zur Darstellung der Oxynaphtalsäure folgende ist:

10 g naphtalsulfosaures Natron wurden in eine Schmelze von 50 g Kalihydrat und 1,5 g Wasser eingetragen und zwar kann das Eintragen ziemlich rasch erfolgen, da ein starkes Schäumen nicht auftritt. Ist alle Sulfosäure zugegeben, so wird die Temperatur etwa eine viertel Stunde auf 220° C. gehalten. Die erkaltete grünliche Schmelze wurde in Wasser gelöst und in der Kälte mit Salzsäure neutralisirt, was die Ausscheidung weniger schwarzer Schmieren zur Folge hatte. Es wurde nun von den Abscheidungen abfiltrirt und mit Salzsäure übersättigt. Aus der sauren Lösung scheidet sich nach einiger Zeit die Oxynaphtalsäure als Anhydrid in gelben Nadeln aus; die Abscheidung kann sofort durch Erwärmen hervorgerufen werden. Die Oxysäure wurde aus Alkohol unter Zusatz von wenig Tierkohle umkrystallisirt. Aus der filtrirten Lösung scheidet sich die Oxynaphtalsäure in schön gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Sie ist leicht löslich in heissem Eisessig und heissem Alkohol, wenig löslich in kaltem Eisessig oder Alkohol; in Wasser und in Benzol ist sie fast unlöslich. Aus Eisessig krystallisirt die Oxynaphtalsäure in schönen, hellgelben, seideglänzenden Nadeln, die jedoch beim Trocknen unter Gewichtsverlust ihren lebhaften Glanz verlieren.

0,3922 g Substanz verloren beim Trocknen auf 130° C. bis zum constanten Gewicht 0,0344 g Essigsäure, was sich auf 8,77 % berechnet. Der Gewichtsverlust entspricht einem drittel Molecül Krystalleisessig, wofür 8,54 % verlangt werden.

Concentrirte Schwefelsäure löst Oxynaphtalsäureanhydrid mit gelber Farbe, die sich beim Erwärmen nicht verändert;

Wasser fällt das Anhydrid unverändert in feinen, gelben Nädelchen aus.

Der Schmelzpunkt des Oxynaphtalsäureanhydrids liegt bei 287° C.

Die Analyse ergab, dass man es nicht mit einer Oxynaphtalsäure, sondern mit dem Anhydrid derselben zu thun hatte.

I. 0,1816 g Substanz ergaben 0,4491 g Kohlensäure und 0,0586 g Wasser;

II. 0,1984 g Substanz lieferten 0,4875 g Kohlensäure und 0,0582 g Wasser;

III. 0,2034 g Substanz ergaben 0,5018 g Kohlensäure und 0,0526 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
% C = 67,29.	67,45;	66,98;	67,25.
% H = 2,80.	3,57;	3,22;	2,85.

Das Oxynaphtalsäureanhydrid löst sich in Alkalien unter Bildung von farblosen Salzen auf; doch bemerkt man, dass sich beim Zugeben von Oxysäure zu Alkali zuerst ein gelbgefärbtes Salz bildet, das sich jedoch baldigst in das weisse verwandelt. Diese Gelbfärbung tritt deutlich hervor, wenn man statt freien Alkalis Soda zur Lösung der Oxynaphtalsäure verwendet. Bei längerem Stehenlassen verschwindet die gelbe Farbe und es entsteht eine farblose Lösung; der Farbenwechsel tritt sofort beim Erwärmen der Lösung ein. Jedenfalls ist dies Verhalten darauf zurückzuführen, dass zuerst das Wasserstoffatom der OH-Gruppe durch Alkali ersetzt wird, wodurch ein gefärbtes Salz entsteht, und darauf erst unter Sprengung des Anhydridringes sich das Salz der zweibasischen Säure bildet, welches dann farblos ist. Leider gelang es nicht, das oben erwähnte gefärbte Salz zu fassen; denn auch beim Arbeiten mit Mengen, die genau einem Molecül Kalihydrat auf ein Molecül Oxysäure entsprachen, wurde das ungefärbte zweibasische Salz erhalten. Wurde anstatt Kalihydrat, Natriumalkoholat angewandt, so erhielt man eine gelbe Lösung des Salzes, aus der es nicht gelang, dasselbe abzuscheiden.

Das neutrale Kalium- sowie das Natriumsalz der Oxynaphtalsäure bildet fast farblose Nadeln, zu deren Darstellung

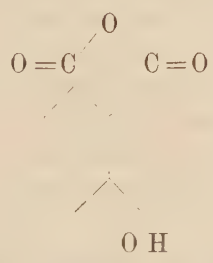
man am besten, wie folgt, verfährt. Man schlemmt Oxynaphtalsäureanhydrid mit wenig Alkohol an und gibt bis zur alkalischen Reaction unter Kochen alkoholische Kalilauge zu; sollte das Salz nicht ganz in Lösung gehen, so versetzt man genügend mit Alkohol, filtrirt und lässt erkalten. Nach einiger Zeit scheidet sich das Kaliumsalz der Oxynaphtalsäure in schönen, fast weissen Nadeln ab, die bei 100° C. getrocknet, folgende Zahlen ergaben:

0,4077 g Substanz lieferten 0,2314 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_{12}H_5O_5K_3$.
33,81 % K;
Berechnet für $C_{12}H_6O_5K_2$
25,32 % K;
Gefunden: 25,44 % K.

Die Analyse zeigt, dass nicht das auch in der OH-Gruppe ersetzte Salz vorliegt. Das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Kalium zu ersetzen, gelang nicht, was wohl der Unbeständigkeit dieses Salzes zuzuschreiben sein dürfte.

Zur Aufklärung der Stellung der Hydroxylgruppe gegenüber dem Carbonylrest kann dienen, dass das Oxynaphtalsäureanhydrid sich mit den Diazoverbindungen des Benzidins und Tolidins zu intensiv blaurot gefärbten Farbstoffen kuppeln lässt, was klar legt, dass die OH-Gruppe nicht in Orthostellung zur Carbonylgruppe steht, vielmehr dagegen der Vermutung Raum giebt, dass sie die Parastellung eingenommen habe. Es würde das Oxynaphtalsäureanhydrid hiernach der folgenden Formel entsprechen:



Das Oxynaphtalsäureanhydrid bildet mit ein- und zweiwertigen Phenolen und substituirten Amidophenolen schön kirschrot gefärbte Naphtaleïne resp. Rhodamine.

Acetoxynaphtalsäureanhydrid.

1 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurde mit 10 cm^3 Essigsäureanhydrid und 5 cm^3 Eisessig eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene farblose Lösung wurde auf Eis gegossen, wobei sich das Acetylproduct abschied; dasselbe wurde aus Eisessig, dann aus Essigäther umkrystallisirt. Es stellt einen weissen, in Blättchen krystallisirenden Körper, vom Schmelzpunkt 216° C. dar. In Wasser ist das Acetylproduct unlöslich, in heissem Alkohol wenig, in Benzol besser löslich; aus Alkohol und Benzol scheidet es sich in Form feiner Nädelchen ab.

Die Analyse stimmte auf die Formel

$$CH_3.CO.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$$

0,1846 g Substanz ergaben 0,4467 g Kohlensäure und 0,0576 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:
% C = 65,62;	65,98.
% H = 3,12;	3,46.

Oxynaphtalimid.

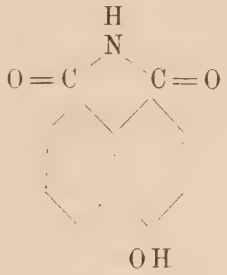
Durch Kochen des Oxynaphtalsäureanhydrids mit Ammoniak scheidet sich das Imid aus. Um eine vollständige Umwandlung zu erreichen, wurde folgender Weg eingeschlagen: 5 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 30 cm^3 alkoholischem Ammoniak in ein Einschlussrohr gegeben und drei bis vier Stunden lang auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde das Rohr geöffnet und die entstandene gelbe Krystallmasse von der bräunlichen Flüssigkeit getrennt. Die Flüssigkeit enthielt so zu sagen nichts von Imid und wurde deshalb nicht weiter verarbeitet Die feste gelbe Substanz wurde wiederholt mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Eisessig umkrystallisirt. In Wasser, Alkohol und Benzol ist das Imid auch in der Hitze fast ganz unlöslich. Die bei 130° C. getrocknete Substanz lieferte folgende Zahlen:

I. 0,3935 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 12° C. und einem Barometerstand von 739 mm, 24,1 cm³ Stickstoff;

II. 0,3232 g Substanz lieferten bei 17° C. und 741 mm Druck 19,8 cm³ Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
% N = 6,57;	7,12;	7,05.

Die Analysenzahlen stimmen hinlänglich gut auf das Imid, dem folgende Formel zukommt:



Es stellt einen gelbgrünen in feinen Nädelchen krystallisirenden Körper dar, der keinen Schmelzpunkt zeigt.

Das Oxynaphtalimid bildet beim Vermischen mit verdünnter Kalilauge ein weisses, ziemlich schwer lösliches Kaliumsalz.

Es wurde noch versucht, die Hydroxylgruppe des Oxynaphtalimids durch die Amidogruppe zu ersetzen; aber es zeigte sich, dass selbst bei einer Temperatur von 180° C. und mehrstündiger Einwirkungszeit das Ammoniak nicht weiter reagirte.

Acetoxynaphtalimid.

Das Oxynaphtalimid lässt sich leicht mit Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas entwässertem Natriumacetat acetyliren. Ist ein grosser Ueberschuss von Essigsäureanhydrid angewandt, so entsteht nach halbstündigem Kochen eine klare

Lösung. Zur Gewinnung des Acetylproductes wurde das Reactionsgemisch auf Eis gegossen; es schied sich dabei ein fast weisser, krystallinischer Körper ab, der in Eisessig gelöst wurde. Zur vollständigen Reinigung ist es nötig, die Eisessiglösung des Acetoxynaphtalimids mit etwas Tierkohle zu kochen. Auf diese Art erhält man ein rein weisses, in Blättchen krystallisirendes Product, das in Wasser, Alkohol und Benzol unlöslich ist. Eisessig löst in der Hitze geringe Mengen, die sich beim Erkalten fast vollständig wieder abscheiden. Der Schmelzpunkt des Acetoxynaphtalimids liegt bei 278° C.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2881 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 739 mm und einer Temperatur von 19° C. 14,85 cm^3 Stickstoff.

Berechnet für $C_{12}O_3NH_6$-$CO.CH_3$
5,49 % N;
Berechnet für $C_{12}O_3NH_5$-$(CO.CH_3)_2$
4,71 % N.
Gefunden: 5,87 % N.

Die Analyse zeigt, dass ein Monoacetylproduct vorliegt, das der Formel $C_{12}O_3NH_6$-$CO.CH_3$ entspricht.

Methyloxynaphtalimid.

6 g Kaliumsalz des Oxynaphtalimids wurden mit einer überschüssigen Menge Jodmethyl und 10 cm^3 Methylalkohol während sechs Stunden im Einschlussrohr auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte sich die Röhre mit schönen, spiessigen Krystallen angefüllt, die von der Flüssigkeit getrennt wurden. Die Krystallmasse wurde zur Entfernung etwaigen Jods mit wenig stark verdünnter Sodalösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt, wobei jedoch nicht mehr die schönen Krystalle erhalten werden konnten, sondern sich der Methyläther in unansehnlichen, gelblich-weissen Massen abschied, die jedoch unter dem Mikroskope Krystallform zeigen.

Das bei 100° C. bis zu constantem Gewicht getrocknete Methyloxynaphtalimid ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,3467 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 24° C. und einem Barometerstand von 744 mm 18 cm³ Stickstoff.

Berechnet für $HO-C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-CH_3$: 6,16 % N,

für $CH_3.O-C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N-CH_3$: 5,87 % N;

Gefunden 5,87 % N.

Die Analyse lässt auf ein dimethylirtes Product schliessen.

— —

Oxynaphtalanilid.

Da das Oxynaphtalsäureanhydrid das oben erwähnte Imid bildet, war es anzunehmen, dass aus ihm durch Einwirkung von Anilin ein Phenylimid zu erhalten war.

Zur Darstellung diente folgender Versuch:

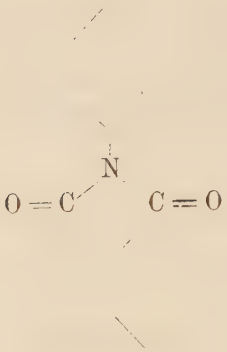
5 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 25 g Anilin im Bombenrohr vier Stunden lang auf 185° C. erhitzt. Als man die Röhre dem Schiessofen entnahm, war in ihr das Reactionsgemisch zu einer dicken Krystallmasse erstarrt, die mit Alkohol aus dem Rohre gespült wurde. Nach wiederholtem Waschen wurden die Krystalle aus Alkohol umkrystallisirt. Das Oxynaphtalanilid stellt gelblich-weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei 300° C. noch nicht schmelzen.

Die Löslichkeit des Anilids in kaltem Eisessig ist sehr gering, bedeutend grösser ist sie in heissem, in Wasser und Benzol ist sie verschwindend klein.

0,3340 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 732 mm und einer Temperatur von 18° C. 15,3 cm³ Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
4,84 % N.;	5,18 % N.

Die Analyse zeigt, dass man den gewünschten Körper, der der folgenden Formel entspricht, erhalten hatte:



Acetoxynaphtalanilid.

Wie zu erwarten war, liess sich das Oxynaphtalanilid mit 10 cm^3 Essigsäureanhydrid und 5 cm^3 Eisessig auf 1 g Anilid acetyliren. Der weisse, flockige Niederschlag, der sich beim Abscheiden mit Eiswasser bildete, wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Acetoxynaphtalanilid stellt weisse, lange, verfilzte Nadeln dar, die bei 212° C. schmelzen.

Das Acetylproduct ist auch in der Kälte in Benzol leicht löslich, in Alkohol und Eisessig in der Wärme ebenfalls, dagegen in der Kälte fast nicht; in Wasser ist es unlöslich.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

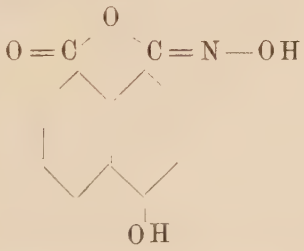
0,3177 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 17° C. und einem Druck von 733 mm Quecksilber 13,2 cm^3 Stickstoff.

Berechnet	Gefunden:
für $CH_3.CO.O-C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N\,C_6H_5$	4,73 % N.
4,22 % N.	

Oxynaphtaloxim.

Dass Hydroxylamin auf Oxynaphtalsäureanhydrid einwirkt, erkennt man leicht daran, dass die Oxysäure beim Kochen mit Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in ein dunkler gefärbtes Product übergeht. Die Darstellung des Oxims gelang am besten in folgender Weise:

2 g salzsaures Hydroxylamin wurden ungefähr in 200 cm^3 Alkohol gelöst, 4 g Oxynaphtalsäureanhydrid eingetragen und schliesslich 1 g entwässertes Natriumacetat zugesetzt. Das Gemisch wurde nun zwei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, wobei sich das gebildete Oxim schon fast ganz rein ausscheidet. Zur völligen Reinigung wurde es aus Alkohol umkrystallisirt; es stellt so citronengelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die keinen Schmelzpunkt zeigen. Die Analysen stimmten auf folgende Formel:



I. 0,3934 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 18° C. und einem Druck von 743 mm Quecksilber 20 cm^3 Stickstoff;

II. 0,4060 g Substanz lieferten bei einem Barometerstand von 732 mm und einer Temperatur von 21° C. 23,2 cm^3 Stickstoff.

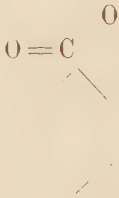
Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
% N = 6,11 %	5,87 %;	6,44 %.

In Wasser und Benzol ist das Oxynaphtaloxim auch in der Hitze fast nicht löslich, in Eisessig schwer, in Alkohol etwas leichter löslich; bei dem Erkalten scheidet es sich fast vollständig aus beiden Lösungsmitteln ab.

Das Oxim löst sich in Natronlauge und Soda mit roter Farbe; Säuren fällen es daraus unverändert. Das Kalium- resp. das Natriumsalz des Oxynaphtaloxims ist zinnoberrot gefärbt. Man stellt die Salze am besten so dar, dass man das Oxim in Alkohol löst, die Lösung filtrirt und bis zur alkalischen Reaction unter Kochen alkoholische Kali- resp. Natronlauge zufügt. Das schön rot gefärbte Kaliumsalz fällt sofort krystallinisch aus, während sich das Natronsalz in Form einer roten Gallerte abscheidet.

Das Kaliumsalz wurde bei 180° C. bis zu constantem Gewicht getrocknet und lieferten 0,1982 g Substanz 0,1097 g K_2SO_4.

Die Analyse lehrt, dass das Salz der folgenden Formel entspricht:



Berechnet: % K = 25,57.
Gefunden: % K = 24,81.

Das Kaliumsalz ist stark hygroskopisch und ausserordentlich leicht in Wasser löslich.

Acetoxynaphtaloxim.

Zur Acetylirung des Oxims wurde 1 g Oxynaphtaloxim mit 5 cm^3 Essigsäureanhydrid und ebenso viel Eisessig eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht. Man erhielt so eine farblose Lösung, die auf Eis gegossen, eine flockige, weisse Masse abschied. Die Lösung wurde von dem festen Acetylproduct getrennt, der weisse Körper getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Das Acetoxynaphtaloxim stellt lange, farblose

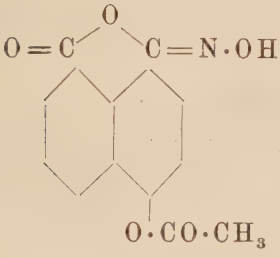
Nadeln dar, die bei 194° C. schmelzen. Alkohol und Eisessig lösen es in der Wärme gleich gut, in der Kälte nur sehr wenig; dagegen löst Benzol es leicht in der Kälte und in grossen Mengen in der Wärme. Wasser löst es fast nicht auf.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

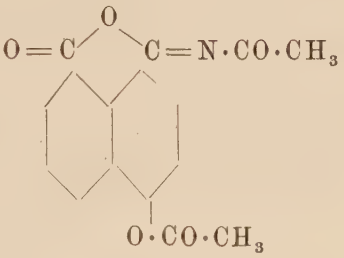
0,3032 g Substanz lieferten bei einem Druck von 736 mm Quecksilber und einer Temperatur von 19° C. 13,5 cm^3 Stickstoff, was 5,05 % Stickstoff entspricht.

Bei der Acetylirung konnten entweder eine oder zwei Acetylgruppen eingetreten sein, was folgenden Formeln entsprechen würde:

I.



II.



Berechnet für I: 5,16 % N.
Berechnet für II: 4,47 % N.
Gefunden: 5,05 % N.

Der Unterschied des Stickstoffgehaltes der beiden möglichen Körper liegt innerhalb der Fehlergrenze der angewandten Methode zur Stickstoffbestimmung und kann eine solche Analyse keine Aufklärung verschaffen. Zur Klarlegung wurde eine Acetylbestimmung vorgenommen und zwar wurde sie so ausgeführt, dass die Substanz mit Kalilauge verseift, sodann mit einem Ueberschuss von Phosphorsäure versetzt und die nun freie Essigsäure mit Wasserdampf übergetrieben wurde. Die auf diese Art aus 1,4473 g Substanz erhaltene Essigsäure verbrauchte 94,6 cm^3 $^1/_{10}$ Normal-Natronlauge, was 0,5676 g oder 39,23 % Essigsäure entspricht.

Berechnet für I: 22,14 % Essigsäure.
Berechnet für II: 38,33 % Essigsäure.

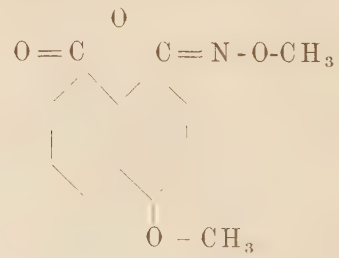
Aus der Analyse geht deutlich hervor, dass ein Diacetyloxynaphtaloxim vorliegt.

Methyloxynaphtaloxim.

Dasselbe erhält man, indem man 3 g Kaliumsalz des Oxynaphtaloxims mit einem Ueberschuss von Jodmethyl und etwas Methylalkohol während vier bis fünf Stunden im Einschmelzrohr auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten der Röhre zeigten sich die Wände derselben mit schönen Krystallen bedeckt. Diese wurden der Röhre entnommen, mit Alkohol zur Entfernung des Jods mehrmals gewaschen und schliesslich aus Alkohol umkrystallisirt. Das Methyloxynaphtaloxim stellt weisse, verfilzte Nadeln dar, die bei 191° schmelzen.

Benzol löst das methylirte Oxim in der Kälte fast nicht, in der Hitze etwas mehr; ebenso verhält es sich gegen Eisessig; in Wasser ist es unlöslich.

0,2358 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 18° C. und einem Barometerstand von 737 mm 12 cm^3 Stickstoff, was mit folgender Formel übereinstimmt:



Berechnet: 5,44 % N.
Gefunden: 5,65 % N.

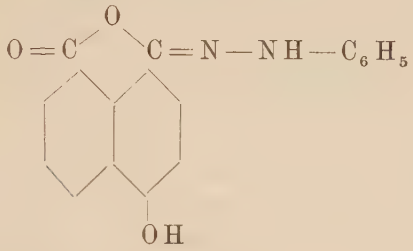
Oxynaphtalhydrazon.

Es wurde 1 g Oxynaphtalsäureanhydrid mit 5 g Eisessig und 1 g Phenylhydrazin eine halbe Stunde lang am Luftkühler gekocht. Schon während des Kochens schieden sich gelbe

Krystalle ab; beim Erkalten erstarrte das Reactionsgemisch zu einem dicken Krystallbrei, der abgesaugt uud aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Oxynaphtalhydrazon bildet lange, dunkelgelbe Nadeln, die bei 265° C. schmelzen.

Benzol sowohl, wie Wasser lösen das Hydrazon fast nicht; Eisessig löst es in der Hitze, scheidet aber beim Erkalten fast alles Hydrazon in Form von Nädelchen ab.

Die Analyse stimmt auf die Formel:



0,2536 g Substanz ergaben bei einem Druck von 744 mm Quecksilber und einer Temperatur von 11° C. 20,8 cm^3 Stickstoff.

Berechnet: % N 9,21.
Gefunden: % N 9,67.

Methyläther des Oxynaphtalsäureanhydrids.

Um die Oxynaphtalsäure zu methyliren, wurde, da sich kein Salz erhalten liess, indem das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt war, folgendermassen verfahren: 10 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 20 g Jodmethyl 70 cm^3, 5 % Natriummethylat und ebensoviel absolutem Methylalkohol während sechs Stunden in einer Champagnerflasche im Dampfbade erhitzt. Nach dem Erkalten zeigte die Flasche, neben einer bräunlichen Flüssigkeit, eine Menge kleiner Kryställchen, die sich als Jodnatrium erwiesen. Die Flüssigkeit wurde abfiltrirt und in Wasser gegossen. Hierbei schied sich nichts ab; erst nachdem das überschüssige Alkali durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure neutralisirt war, fiel ein gelblichweisser

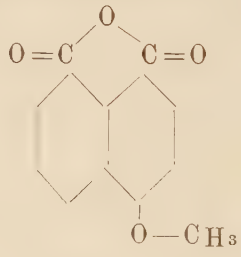
Körper in reichlichem Maasse aus. Derselbe löst sich schwer in heissem Alkohol, etwas besser in Essigäther; in beiden Lösungsmitteln ist er in der Kälte unlöslich; in heissem Benzol und Eisessig ist er leicht löslich, in der Kälte jedoch fast nicht, in Wasser ist er unlöslich. Er wurde mehrmals aus Essigäther umkrystallisirt und stellt so feine, lange, seidenglänzende, gelblichweisse Nadeln dar, die einen Schmelzpunkt von 244° C. zeigen. Der bei 100° C. getrocknete Körper ergab bei der Analyse folgende Zahlen:

I. 0,0944 g Substanz lieferten 0,0311 g Wasser und 0,2369 g Kohlensäure;

II. 0,1931 g Substanz ergaben 0,0628 g Wasser und 0,4824 g Kohlensäure.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
% C=68,42	68,44 % C;	68,15 % C;
% H=3,50	3,60 % H;	3,57 % H;

Die Analysenzahlen stimmen gut auf die Formel:



B. Nitronaphtalsäureanhydrid.

Eine Nitronaphtalsäure wurde zuerst von *Quinke*[1]) beschrieben. Er erhielt dieselbe in geringer Menge bei der Oxydation von Acenaphten mit verdünnter Salpetersäure. Es wurde versucht, diesen Körper durch Nitriren von Naphtalsäure zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurden 5 g Naphtalsäureanhydrid in 20 cm^3 Schwefelsäuremonohydrat gelöst und die Lösung auf 5° C. abgekühlt. Sodann wurden 1,6 g Salpetersäure vom spec. Ge-

[1]) B. B. XXI. 1460.

wichte 1,52 (genau moleculare Verhältnisse) mit 5 cm³ Schwefelsäuremonohydrat versetzt und mittelst eines Tropftrichters der Lösung des Naphtalsäureanhydrids zugesetzt und zwar so, dass die Temperatur nicht über 20° C. stieg. Nachdem alle Mischsäure eingetragen war, wurde unter Rühren ungefähr eine Stunde lang auf 30° C. erwärmt. Die Operation ist dann als beendet anzusehen und wurde darauf das Reaktionsgemisch auf Eis gegossen, wobei sich ein gelblichweisser Brei ausscheidet, der abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisirt wurde. Zur Reinigung wurde die Eisessiglösung mehrere Minuten mit reiner Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat scheidet sich das Nitronaphtalsäureanhydrid in schönen, stark glänzenden Blättchen ab, die auch nach nochmaligem Umkrystallisiren ihre etwas bräunliche Färbung beibehalten. In Alkohol, Benzol und Wasser ist das Nitronaphtalsäureanhydrid auch in der Hitze fast unlöslich. Der Schmelzpunkt dieses Körpers wurde bei 249° C. gefunden, während *Quinke* für sein Nitronaphtalsäureanhydrid 220° C. als Schmelzpunkt angibt. Das Nitrosäureanhydrid löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, die beim Erwärmen unverändert bleibt; beim Verdünnen der Lösung mit Wasser fällt es in mikroskopisch kleinen, gelblichen Nädelchen aus.

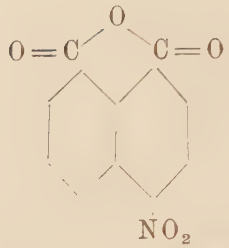
Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,3370 gr Substanz ergaben bei einem Druck von 744 mm Quecksilber und einer Temperatur von 26° C. 18 cm³ Stickstoff;

II. 0,2086 g Substanz lieferten 0,4523 g Kohlensäure und 0,0434 g Wasser.

Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
% N=5,75;	% N 5,98;	—
% C=59,25;	% C —	59,10;
% H=2,05;	% H —	2,30.

Die Analysen zeigen, dass das gewünschte Mononitronaphtalsäureanhydrid vorliegt, dem folgende Formel zukommt:



Beim Kochen mit Ammoniak verwandelt sich das Nitrosäureanhydrid in das Imid, das sich gut krystallisirt abscheidet.

C. Dinitronaptalsäureanhydrid.

Dieser Körper wurde so erhalten, dass man eine auf zwei Molecüle Salpetersäure berechnete Menge Salpetersäure auf ein Molecül Naphtalsäureanhydrid bei etwas höherer Temperatur einwirken liess. Es wurden 5 g Naphtalsäureanhydrid in 20 cm^3 Schwefelsäuremonohydrat gelöst und 4 cm^3 Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 mit 5 cm^3 Schwefelsäuremonohydrat gemischt. Der Naphtalsäureanhydridlösung wurde nun die Mischsäure mit der Vorsicht zugegeben, dass während des Einlaufens der Salpetersäure die Temperatur nicht über 40° C. stieg. Nachdem alle Säure eingetragen war, wurde auf 60° C erwärmt und ungefähr eine Stunde diese Temperatur beibehalten. Hierauf wurde auf Eis gegossen, wobei sich eine gelbbraune Masse abschied. Dieselbe wurde auf der Saugpumpe von der Säure getrennt, mit Wasser mehrmals gewaschen und getrocknet. Die getrocknete Substanz wurde aus Toluol umkrystallisirt. Aus der erkalteten Lösung scheidet sich das Dinitronaphtalsäureanhydrid in gelblichbraunen Nadeln ab, die bei 130° C. getrocknet, bei einer Temperatur von 214° C. schmelzen. In Alkohol und Benzol ist das Dinitrosäureanhydrid wenig löslich, in Eisessig etwas mehr, in Wasser unlöslich; dagegen löst heisses Toluol grössere Mengen, die beim Erkalten sich fast vollständig abscheiden. Das Dinitronaphtalsäureanhydrid löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe auf; Wasser fällt weisse Flocken aus der Lösung, die sich unter dem Mikroskop als feine Nädelchen erkennen lassen.

Die Analysen bestätigten, dass wir es mit einem Dinitronaphtalsäureanhydrid zu thun haben.

I. 0,2878 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 740 mm und einer Temperatur von 20° C. 26,4 cm³ Stickstoff;

II. Ferner lieferten 0,2648 g Substanz bei 740 mm Barometerstand und einer Temperatur von 17° C. 24,2 cm³ Stickstoff;

III. ergaben 0,2169 g Substanz 0,3959 g Kohlensäure und 0,0303 g Wasser:

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
% N= 9,72;	% N=10,43;	10,50;	—
% C=50,00;	% C= —	—	49,79;
% H= 1,38;	% H= —	—	1,52.

Das Dinitronaphtalsäureanhydrid entspricht also der Formel:

$$\begin{matrix} O_2N \\ O_2N \end{matrix} > C_{10}H_4 < \begin{matrix} CO \\ CO \end{matrix} > O$$

D. Amidonaphtalsäurenanhydrid.

Die Reduktion des Nitronaphtalsäureanhydrids gelingt am besten mit Eisenpulver und Salzsäure. Es wurden 20 g Nitronaphtalsäureanhydrid mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerieben und portionenweise in ein heisses Gemisch von 70 g Eisenpulver, 70 g Wasser und 5 g Salzsäure eingetragen. Unter fortwährendem Erhitzen auf dem Wasserbade wurde nach und nach alles Nitronaphtalsäureanhydrid eingetragen; sodann unter Ersatz des verdampfenden Wassers noch eine Stunde lang unter gutem Rühren die gleiche Temperatur beibehalten. Die so gebildete Amidonaphtalsäure wurde dem Reaktionsgemisch durch Kochen mit verdünnter Natronlauge entzogen. Die erhaltene dunkelbraune Lösung wurde kalt mit Salzsäure neutralisirt, wobei die Amidonaphtalsäure sich in braunen Flocken abschied. In der Lösung war mit Natriumacetat keine Amidosäure mehr zu fällen. Zur Reinigung der rohen Säure wurde folgendermassen verfahren: Sie wurde unter Kochen in verdünnter Salzsäure gelöst,

von Verunreinigungen abfiltrirt und mit der berechneten Menge Natriumacetat gefällt. Die so erhaltene Amidonaphtalsäure stellt ein feines gelbes Pulver dar, dessen Schmelzpunkt über 300° liegt.

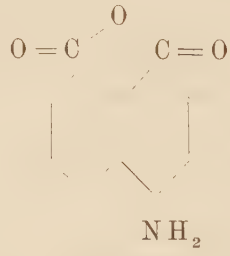
Die Amidonaphtalsäure ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und musste deshalb von einem Umkrystallisiren abgesehen werden. Die mehrmals in heisser verdünnter Salzsäure gelöste und mit Natriumacetat gefällte Säure wurde nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser bei 120° C. getrocknet und zur Analyse verwandt. Die reine Amidosäure löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit gelbbrauner Farbe und blaugrüner Fluorescenz; Wasser scheidet sie aus der Lösung als gelbes Pulver ab.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,3071 g Substanz lieferten bei einem Druck von 738 mm Quecksilber und einer Temperatur von 20° C. 17,85 cm³ Stickstoff.

Berechnet:	Gefunden:
% N = 6,57	% N = 6,59.

Die Analyse stimmt auf die Formel:



Acetamidonaphtalsäureanhydrid.

Die Acetylirung des Amidonaphtalsäureanhydrids gelingt leicht beim Kochen von 2 g Amidosäure mit 20 cm³ Essigsäureanhydrid unter Zusatz von etwas Natriumacetat. Beim Ausgiessen des Reaktionsgemisches auf Eis scheidet sich das Acetylprodukt in bräunlichen Flocken ab. Dieselben lassen sich aus Eisessig umkrystallisiren und erhält man nach Reinigung mit Tierkohle ein gelblichweisses aus feinen Nädelchen bestehendes

Produkt. Das Acetamidonaphtalsäureanhydrid löst sich nicht in Wasser, ebenso nicht in kaltem Alkohol und Benzol, etwas in heissem Alkohol und Benzol. Sein Schmelzpunkt liegt über 300° C. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

0,3847 g Substanz lieferten bei einem Druck von 739 mm Quecksilber und einer Temperatur von 21° C. 18,9 cm³ Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden:
für $CH_3.CO.HN—C_{10}H_5<^{CO}_{CO}>O$:	5,49 % N.	5,56 % N.

E. Oxynaphtalsäureanhydrid aus Amidonaphtalsäureanhydrid.

Zur Aufklärung der Stellung der Amidogruppe in der Amidonaphtalsäure liegt der Vergleich einer aus der Amidosäure darzustellenden Oxynaphtalsäure mit der aus der Naphtalsulfosäure erhaltenen nahe. Zur Darstellung der Oxynaphtalsäure wurde, wie folgt, verfahren: Amidonaphtalsäure wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und unter Eiskühlung mit der theoretisch nötigen Menge Natriumnitrit diazotirt. Die Diazoverbindung stellt in Lösung eine weingelbe Flüssigkeit dar. Diese wurde nun auf ungefähr zwei Liter verdünnt und zwar 5% Schwefelsäure; hierauf wurde so lange gekocht, bis sich keine Stickstoffblasen mehr erkennen liessen. Die heisse Lösung wurde von der ausgeschiedenen Oxynaphtalsäure abfiltrirt; sie schied beim Erkalten noch mehr Oxysäure in hellgelben Flocken aus. Die abfiltrirte Oxynaphtalsäure wurde nun wieder mit einem Liter schwefelsäurehaltigem Wasser ausgekocht, abfiltrirt und die Lösung erkalten lassen. Dies wurde noch einige Male wiederholt und so aus den Lösungen eine schon sehr reine Säure gewonnen. Zur weiteren Reinigung wurde die Oxysäure heiss in Eisessig gelöst und mit Tierkohle gekocht. Beim Erkalten schied sich das Oxynaphtalsäureanhydrid in gelben, schön ausgebildeten Nadeln aus, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 287° C. schmolzen, also genau denselben Schmelzpunkt zeigten, wie das Oxynaphtalsäureanhydrid, das aus der Naphtalsulfosäure gewonnen wurde.

Zur weiteren Identifizirung wurde die Acetylverbindung dieses Körpers dargestellt. Sie besteht aus schönen, weissen Blättchen, die wiederum denselben Schmelzpunkt haben, wie das früher beschriebene Acetoxynaphtalsäureanhydrid, nämlich 216° C. Hiermit ist nun bewiesen, dass die beiden Oxynaphtalsäureanhydride identisch sind und dass das Amido- und folglich auch das Nitronaphtalsäureanhydrid, seine NH_2- resp. NO_2-Gruppe in derselben Stellung hat, wie das Oxynaphtalsäureanhydrid seine Hydroxyl- und die Naphtalsulfosäure ihre Sulfogruppe. Dass dies wahrscheinlich die Parastellung zum Carbonylkohlenstoff ist, wurde schon oben erwähnt.

F. Diamidonaphtalsäureanhydrid.

Nicht so gut, wie bei dem Nitronaphtalsäureanhydrid gelingt die Reduktion bei dem Dinitronaphtalsäureanhydrid. Um dabei zum Ziele zu gelangen, muss man in möglichst konzentrirter Lösung von Zinnchlorür in Salzsäure arbeiten und die Temperatur niedrig erhalten. Salzsäure fällt einen krystallinischen Körper aus, der wohl das salzsaure Salz des Diamidonaphtalsäureanhydrides darstellen dürfte; doch gelang es mir nicht, denselben rein darzustellen.

G. Nitronaphtalsulfosäure.

Um die Naphtalsulfosäure zu nitriren, wurde folgendermassen verfahren: 5 g Naphtalsulfosäure wurden in 20 cm^3 Schwefelsäuremonohydrat gelöst und vorsichtig ein Gemisch von 2 cm^3 Salpetersäure vom spec. Gewichte 1,52 uud 5 cm^3 Schwefelsäuremonohydrat zutropfen lassen, so dass die Temperatur 40° C. nicht überstieg. Nach beendigtem Eintragen wurde unter stetem Umrühren auf dem Wasserbade auf 60° C. erwärmt, eine Stunde stehen lassen und sodann auf Eis gegossen. Aus der Lösung schied sich auf Zusatz von Kochsalz auch beim Erwärmen nichts ab. Man musste also versuchen, das Kalksalz darzustellen, und zwar wurde dazu folgender Weg eingeschlagen: Die wässerige Lösung des Reaktionsgemisches wurde unter Er-

hitzen mit Aetzkalk bis zur alkalischen Reaktion versetzt, heiss auf der Saugpumpe abfiltrirt, der Rückstand wiederholt mit heissem Wasser ausgezogen, die gesammelten Filtrate auf ungefähr 10 cm^3 eingedampft und von dem noch abgeschiedenen Kalk heiss abfiltrirt. Beim Erkalten schieden sich aus der braunroten Flüssigkeit schöne, derbe Krystalle ab, die mehrmals aus wenig Wasser umkrystallisirt wurden. Sie stellen gelbe, derbe Krystalle dar, die, nach dem Trocknen bei 130° C., analysirt wurden.

Die Analyse zeigte, dass man das Calciumsalz der Nitronaphtalsulfosäure erhalten hatte und wurden folgende Resultate erhalten:

I. 0,5045 g Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 746 mm und einer Temperatur von 17° C. 16,2 cm^3 Stickstoff;

II. 0,4917 g Substanz lieferten 0,2455 g $CaSO_4$.

Berechnet für:

$$Ca<\begin{matrix}OOC\\OOC\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}-Ca-\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ca:$$

% N=3,51; % Ca=15,07.

Gefunden: % N=3,71; % Ca=14,68.

H. Amidonaphtalsulfosäure.

Wie bei dem Nitronaphtalsäureanhydrid, gelingt auch bei der Nitronaphtalsulfosäure die Reduktion am besten mit Eisenpulver und Salzsäure. Das Kalksalz der Nitronaphtalsulfosäure wurde in ein Reduktionsgemisch von Eisenpulver mit 5% Salzsäure unter stetem Rühren eingetragen. Ist aller nitronaphtalsulfosaurer Kalk zugegeben, so erwärmt man das Gemisch ungefähr eine Stunde lang auf 100° C., wonach die Reduktion als beendet anzusehen ist. Zur Gewinnung der Amidosulfosäure wurde das Reaktionsgemisch mit heisser, verdünnter Natronlauge ausgezogen und die so erhaltene braune Lösung unter Eiskühlung mit Salzsäure gefällt. Auf diese Weise schied sich die Amidonaphtalsulfosäure in feinen, mikroskopisch kleinen, fast weissen Nädelchen ab, die abgesaugt, mehrmals mit salzsäurehaltigem

Wasser gewaschen und zur weiteren Reinigung mit verdünnter Salzsäure in der Kälte digerirt wurden. Die so erhaltene, fast weisse Masse wurde über Schwefelsäure bis zu konstantem Gewicht getrocknet, wobei die Farbe des Körpers gelblichbraun wurde. Die Analysen ergaben, dass man es jedenfalls mit keinem einheitlichen Körper zu thun hatte. Es gelang nicht, das auf obige Weise erhaltene Produkt weiter zu reinigen. Erhitzt man den Körper mit Wasser, so löst er sich auf; beim Erkalten scheidet sich dann eine gelbrote Masse aus, die vielleicht das Anhydrid der Amidosulfosäure darstellt, während der durch Fällen mit Salzsäure erhaltene Körper die zweibasische Säure darstellen dürfte. Letzterer Körper konnte in keinem zur Analyse geeigneten Zustande erhalten werden.

J. Oxynaphtalsulfosäure.

Es wurde versucht, eine Sulfosäure der Oxynaphtalsäure darzustellen, um die derselben entsprechende Dioxynaphtalsäure kennen zu lernen. Es zeigte sich, dass das Oxynaptalsäureanhydrid sich mit rauchender Schwefelsäure von 25 % SO_3— Gehalt leicht bei einer Temperatur von 115—120° C. sulfuriren lässt. 10 g Oxynaphtalsäureanhydrid wurden mit 50 g rauchender Schwefelsäure auf 115—120° erwärmt; nach ungefähr 10 Minuten ist die Reaktion als beendet anzusehen, was man daran erkennt, dass ein Tropfen des Gemisches mit Wasser eine klare Lösung giebt. Man verdünnt nun das Sulfurationsgemisch mit Eiswasser derart, dass eine 50%-Schwefelsäure entsteht, in der nun die Oxynaphtalsulfosäure fast unlöslich ist; sie scheidet sich als krystalline, gelblichweisse Masse aus. Zur weiteren Reinigung wurde sie von der Schwefelsäure durch Abnutschung getrennt; die freie Sulfosäure in wenig Wasser aufgelöst und durch Bariumcarbonat in das Bariumsalz übergeführt. Das Barytsalz wurde mit heissem Wasser extrahirt und die vereinigten Filtrate eingedampft, wobei sich das Salz in Krusten abschied, die sich jedoch aus sehr wenig Wasser nicht umkrystallisiren liessen. Sie wurden in Wasser gelöst; viel Alkohol schied aus der Lösung weisse Flocken ab, die abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und

bei 105° C. bis zu konstantem Gewicht getrocknet wurden. Beim Trocknen ging die Farbe des Salzes in eine gelbbraune über, was auf Krystallwasserverlust zu deuten scheint. Die Analysen ergaben keine stimmenden Zahlen.

Es wurde nun versucht, das Natriumsalz rein darzustellen und wurde dabei folgendermassen verfahren: Oxynaphtalsulfosäure wurde in wenig Wasser gelöst und mit Kochsalzlösung gefällt. Das sich gelblichweiss abscheidende Natriumsalz wurde abgenutscht und aus wenig Wasser umkrystallisirt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren erhielt man das Salz in mikroskopisch kleinen, zu Büscheln vereinigten, gelben Nädelchen, die bei 120° C. getrocknet, folgende Analysenzahlen lieferten:

I. 0,3395 g Substanz ergaben 0,0757 g Na_2SO_4;

II. 0,2550 g Suhstanz lieferten 0,1947 g $BaSO_4$.

Die Analysen zeigen, dass das saure Natronsalz erhalten worden war.

Berechnet für:

$$O<\begin{matrix}O=C\\O=C\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}:$$

% Na : 7,28; % S=10,12.

Gefunden:	I.	II.
% Na=	7,24	—
% S=	—	10,40.

Zur Darstellung der freien Sulfosäure wurde der Weg über das Bleisalz genommen; sie stellt gelbe, zu Büscheln vereinigte Nadeln dar, die aus einer konzentrirten wässrigen Lösung durch Zusatz von Alkohol langsam auskrystallisiren.

Die Abspaltung der Sulfogruppe erfolgt leicht mit 20 % Schwefelsäure unter Druck bei 130° C.; man erhält dabei Oxynaphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkt 287° C.

K. Verschmelzen der Oxynaphtalsulfosäure mit Kalihydrat.

Wie bei dem Oxynaphtalsäureanhydrid wurde auch die Oxynaphtalsulfosäure in die fünffache Menge ihres Gewichtes schmelzenden Kalihydrates bei 150° C. eingetragen; alsdann wurde die Temperatur langsam bis 220° C. gesteigert. Die

Schmelze nimmt allmählich eine grüngelbe Farbe an und ist nach ca. 30 Minuten beendigt. Sie wurde alsdann in ca. 300cm³ Wasser gelöst und mit Salzsäure bis zur eben noch schwach alkalischen Reaktion versetzt; nun wurde von den geringen Ausscheidungen abfiltrirt und mit einem Ueberschuss von Salzsäure versetzt. Die Erscheinungen sind ähnliche wie bei dem Oxynaphtalsäureanhydrid. Zunächst bleibt die Flüssigkeit klar; nach längerem Stehen scheidet sich ein gelber Körper ab, welche Ausscheidung sofort durch Erwärmen hervorgerufen werden kann. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und versucht, ihn aus Alkohol umzukrystallisiren. Es zeigte sich, dass dieses für Oxynaphtalsäureanhydrid so vorzügliche Krystallisationsmittel in diesem Falle nicht brauchbar ist, und zwar, wie sich herausstellte, aus dem Grunde, dass beim Fällen mit Salzsäure nicht die freie Säure, sondern ein Salz ausgefällt worden war. Um dieses zu konstatiren, wurde der Körper in verdünnter Kalilauge gelöst und fraktionirt mit Salzsäure gefällt. Die mittlere Fällung wurde dann nach gutem Auswaschen mit Wasser auf ihren Gehalt an Alkali untersucht.

I. 0,1310 g Substanz lieferten 0,0205 g K_2SO_4. Ferner zeigte sich, dass der erhaltene Körper, der unter dem Mikroskope aus kleinen, gleichmässigen, gelblichen Nädelchen besteht, schwefelhaltig ist. Eine Schwefelbestimmung nach *Carius* ergab folgende Zahlen:

II. 0,3360 g Substanz lieferten 0,1454 g $BaSO_4$.

III. 0,1702 g Substanz ergaben 0,3332 g CO_2 und 0,0410 g H_2O.

Alle diese Zahlen zeigen deutlich, dass man es hier auf keinen Fall mit einer Dioxynaphtalsäure zu thun hat; vielmehr lässt der geringe Schwefel- und Kaliumgehalt des Körpers auf eine Condensation von einem Molecül Oxynaphtalsulfosäure mit einem Molecül Dioxynaphtalsäure, die durch Abschmelzen der Sulfogruppe aus der Oxynaphtalsulfosäure gebildet war, unter Wasseraustritt schliessen, und stimmen die gefundenen Werte mit den für folgende Formel berechneten ziemlich gut überein:

$$O<\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}SO_3K\ OH\\O\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$$

Berechnet:	Gefunden;		
	I.	II.	III
% C=52,94.	% C= —	—	53,34.
% H= 1,65.	% H= —	—	2,67.
% K= 7,16.	% K=7,01	—	—.
% S= 5,88.	% S= —	5,92	—.

Eine andere Möglichkeit wäre die, dass sich in der Schmelze ein Sulfon folgender Konstitution gebildet hätte:

$$O<\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}SO_2\\OH\quad KO\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O+H_2O$$

Auch auf diese Formel stimmen die Analysenzahlen genügend gut.

Berechnet:	Gefunden:		
	I.	II.	III.
% C=52,74.	% C= —	—	53,34.
% H= 2,01.	% H= —	—	2,67.
% K= 7,12.	% K=7,01	—	—.
% S= 5,86.	% S= —	5,92	—.

Wäre der Körper nach einer der beiden Formeln konstituirt, so müsste er sich acetyliren lassen. Ein in dieser Richtung angestellter Versuch lehrte, dass man das Acetylprodukt des Monooxynaphtalsäureanhydrids erhalten hatte, da es einen Schmelzpunkt von 216° C. zeigte.

Die Versuche mit 20% Schwefel- oder Salzsäure die Sulfogruppe, die nach der ersten Formel in dem Körper enthalten wäre, unter Druck bei 130—140° C. abzuspalten, gelangen zwar, jedoch wurde immer nur Oxynaphtalsäureanhydrid vom Schmelzpunkte 287° C. erhalten.

Die oben aufgestellten Formeln sind natürlich unter allem Vorbehalt angegeben und müssen erst weitere Versuche über die Natur des Körpers Aufklärung verschaffen, ehe man einer der beiden Formeln näher treten kann.

II. Derivate des Acenaphtenchinons.

Wie in der Einleitung bemerkt, entsteht bei der Oxydation von Acenaphten Acenaphtenchinon,

welcher Körper von *Graebe* und *Gfeller*[1]) einem näheren Studium unterzogen wurde. Dieselben haben dargestellt und näher untersucht: Einen Körper der Formel $C_{24}H_{12}N_2O$, erhalten durch Erhitzen des Chinons mit wässrigem Ammoniak auf 100° C unter Druck, ferner ein Dioxim des Acenaphtenchinons vom Schmelzpunkt 222° C., weiter noch die beiden möglichen Hydrazone des Chinons, von denen das Monoderivat bei 179° C., das Dihydrazon bei 219° C. schmilzt.

Da mir von diesem Material erhebliche Mengen zur Verfügung standen, habe ich die von *Graebe* und *Gfeller* angedeutete Condensation mit O-Diaminen ausgeführt, diese Produkte näher charakterisirt und analysirt.

A. Phenazin des Acenaphtenchinons.

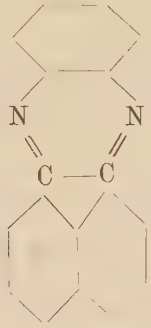
Acenaphtenchinon und O-Phenylendiamin wirken in alkoholischer Lösung unter Zusatz von Natriumacetat aufeinander ein. Zur Darstellung des Phenazins des Acenaphtenchinons wurde folgendermassen verfahren: 4 g Chinon wurden mit 100 cm^3 Alkohol, 4 g salzsaurem O-Phenylendiamin und 3 g wasserfreiem Natriumacetat zwei Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt. Während der Operation bildete sich eine ziemlich grosse Menge einer gelben Substanz, die nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches, von der Flüssigkeit getrennt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren zeigte der Körper eine canariengelbe Farbe und die Form spiessiger Krystalle. Das Azin löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe auf, die sich beim Erwärmen nicht verändert; beim Verdünnen mit Wasser

1) Liebigs Ann. 276. 1—20.

fällt der Körper in unverändertem Zustande aus. Wasser löst das Azin nicht auf, während es sich in Eisessig leicht schon in der Kälte löst, auch Benzol nimmt grössere Mengen davon auf und zeigt die gelbgrüne Lösung eine starke, grüne Fluorescenz. Der bei 100° C. getrocknete Körper besitzt einen Schmelzpunkt von 190° C. Die Analyse zeigte, dass das Phenazin des Acenaphtenchinons erhalten worden war und ergaben 0,2150 g Substanz bei einem Barometerstand von 745 mm und einer Temperatur von 23° C. 22 cm³ Stickstoff.

Berechnet: 11,02% N. Gefunden: 11,60% N.

Dem Azin kommt folgende Formel zu:



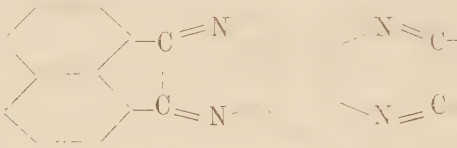
B. Eurhodin des Acenaphtenchinons.

Einen interessanten Körper versprach die Condensation von Acenaphtenchinon mit Triamidobenzol (1, 2, 4) zu geben. Die Reaktion verläuft unter den beim Phenazin angegebenen Bedingungen glatt. Für das ausgeschiedene Eurhodin konnte kein Krystallisationsmittel gefunden werden, da es in fast allen bekannteren Lösungsmitteln unlöslich ist. Desshalb wurde es zu seiner Reinigung in verdünnter Salzsäure gelöst und daraus umkrystallisirt. Die salzsaure Lösung stellt eine violettrote Flüssigkeit dar, aus welcher das salzsaure Salz des Eurhodins in grau bis violetten Nädelchen krystallisirt. Beim Trocknen auf dem Wasserbade verliert der Körper teilweise seine Salzsäure, welche bei 150° C. vollständig entweicht, und geht in ein gelb-

braunes, amorphes Pulver über. Leider zeigten die Analysen stets einen zu geringen Stickstoffgehalt.

C. Einwirkung von S-Tetramidobenzol auf Acenaphtenchinon.

Symetrisches Tetramidobenzol musste sich mit Acenaphtenchinon im Verhältniss 1 : 2 kondensiren und es musste ein Körper von folgender Konstitution entstehen:



Das auf analoge Weise wie das Phenazin dargestellte Produkt war leider auf keine Art zu reinigen.

D. Naphtazin des Acenaphtenchinons.

Das Naphtazin wurde dem Phenazin analog dargestellt unter Anwendung von salzsaurem O-Naphtylendiamin. Es krystallisirt aus Eisessig in dunkelgelben, unter dem Mikroskope sichtbaren Nädelchen.

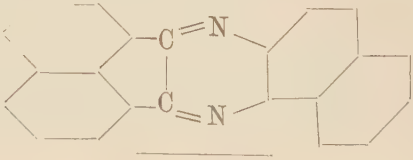
Das Naphtazin löst sich in konzentrirter Schwefelsäure mit kirschroter Farbe, die beim Erwärmen in eine gelbrote umschlägt; aus der Lösung fällt Wasser das Naphtazin in dunkelgelben Flocken.

Der bei 140° C. getrocknete Körper zeigt keinen Schmelzpunkt. Die Analyse desselben ergab folgende Zahlen:

0,3043 g Substanz lieferten bei einer Temperatur von 20° C. und einem Barometerstand von 742 mm 25,2 cm³ Stickstoff.

Berechnet: 9,21% N. Gefunden: 9,44% N.

Der erhaltene Körper entspricht also der Formel:



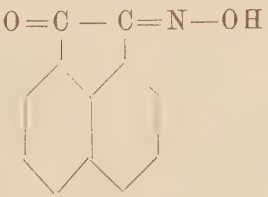
E. Einwirkung von Hydroxylamin auf Acenaphtenchinon.

Wie angegeben, haben *Graebe* und *Gfeller* ein Dioxim des Acenaphtenchinons erhalten. Arbeitet man mit molecularen Mengen und anstatt mit Soda mit Natriumacetat, so entsteht neben dem von *Graebe* und *Gfeller* angegebenen Dioxim noch ein Monoxim. 5 g Chinon wurden mit 2 g salzsaurem Hydroxylamin, 3 g wasserfreiem Natriumacetat und 100 cm^3 Alkohol auf dem Wasserbade während 3—4 Stunden erhitzt. Bei der Operation schieden sich krystallinische, hellbraune Massen ab, die nach dem Erkalten abfiltrirt wurden und sich als ein Natriumsalz des Oxims erwiesen. Zur Reinigung und zur Darstellung des freien Oxims wurde das Natriumsalz mit Essigsäure zersetzt und das Oxim aus viel heissem Wasser umkrystallisirt. Es ist nötig, destillirtes Wasser anzuwenden, denn schon die geringe Alkalität des Wassers genügt, um das Oxim teilweise in seine Salze zu verwandeln und dadurch gefärbt erscheinen zu lassen. Im reinen Zustande ist das Oxim ein gelblichweisses Pulver, das aus unter dem Mikroskop sichtbaren, sternförmigen Krystallaggregaten besteht. Das Oxim ist leicht löslich in Alkohol, nur wenig in Eisessig und Benzol, in heissem Wasser ist es etwas, in kaltem ist es gar nicht löslich. Die bei 120° C. getrocknete Substanz lieferte folgende Analysenzahlen:

I. 0,3604 g Substanz ergaben bei einer Temperatur von 23° C. und einem Barometerstand von 741 mm 22,9 cm^3 Stickstoff;

II. 0,3284 g Substanz lieferten bei einem Druck von 743 mm Quecksilber und einer Temperatur von 21° C. 20,7 cm^3 Stickstoff.

Die Analysen stimmen auf die Formel:



Berechnet:	Gefunden:	
	I.	II.
% N=7,10	% N=7,16:	7,19.

Das Acenaphtenchinonoxim bräunt sich bei 250° und schmilzt bei 284—286° zu einer dunkelbraunen Masse.

Zusammenstellung der Resultate.

Zu den bis jetzt bekannten Derivaten der Naphtalsäure und des Acenaphtenchinons sind durch obige Arbeit folgende hinzugekommen:

1) Naphtalsulfosäure liefert beim Schmelzen mit Kalihydrat Oxynaphtalsäureanhydrid, das der Formel

$$HO—C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$$

entspricht.

2) Beim Acetyliren der Oxysäure entsteht das Acetoxynaphtalsäureanhydrid $CH_3.CO.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O$.

3) Aus Oxynaphtalsäureanhydrid entsteht beim Erhitzen mit Ammoniak das Imid $HO—C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>NH$.

4) Dieses bildet ein Acetylprodukt $C_{12}O_3NH_6.CO.CH_3$.

5) Beim Behandeln der Salze des Imids mit Jodmethyl entsteht ein dimethylirtes Produkt:

$$CH_3.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.CH_3.$$

6) Durch Einwirkung von Anilin auf Oxynaphtalsäureanhydrid erhält man das Phenylimid

$$HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_5,$$ welches

7) sich acetyliren lässt; es entsteht

$$CH_3.CO.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>N.C_6H_5.$$

8) Die Oxysäure bildet mit Hydroxylamin ein Oxim der Formel:

$$HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\C\\\|\\N—OH\end{matrix}>O,$$ das

9) in das Acetylprodukt

$$CH_3.CO.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\C\\\|\\N.O.CO.CH_3\end{matrix}>O$$ übergeführt

werden kann.

10) Die Salze des Oxims bilden mit Jodmethyl einen Körper der Formel

$$CH_3.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\ C\\ \|\\ N.O.CH_3\end{matrix}>O$$

11) Phenylhydrazin wirkt auf Oxynaphtalsäureanhydrid ein, indem sich ein Hydrazon $HO.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\ C\\ \|\\ N—NH.\ C_6H_5\end{matrix}>O$ bildet.

12) Mit Jodmethyl und Natriumalkoholat entsteht aus der Oxysäure der Aether

$$CH_3.O.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O.$$

13) Beim vorsichtigen Nitriren von Naphtalsäureanhydrid wird ein Nitronaphtalsäureanhydrid

$$O_2N.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O \text{ gebildet.}$$

14) Energischer mit Salpetersäure behandelt, liefert Naphtalsäureanhydrid ein Dinitronaphtalsäureanhydrid

$$\begin{matrix}O_2N\\ O_2N\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O.$$

15) Durch Reduktion mit Eisen und Salzsäure wird aus der Nitrosäure ein Amidonaphtalsäureanhydrid

$$H_2N.C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O \text{ erhalten, das}$$

16) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat ein Acetylprodukt

$$CH_3.CO.HN—C_{10}H_5<\begin{matrix}CO\\ CO\end{matrix}>O \text{ giebt.}$$

17) Durch Verkochen der Diazoverbindung der Amidosäure erhält man ein Oxynaphtalsäureanhydrid derselben Stellung, wie das aus der Naphtalsulfosäure erhaltene. Hierdurch wird auch die Stellung der Nitro- resp. Amidogruppe in dem Nitro- resp. Amidonaphtalsäureanhydrid aufgeklärt.

18) Die Reduktion des Dinitronaphtalsäureanhydrids gelingt schwer. Die Diamidosäure konnte nicht analysenrein erhalten werden.

19) Beim Nitriren der Naphtalsulfosäure entsteht eine Nitronaphtalsulfosäure, deren Kalksalz

$$Ca<\begin{matrix}OOC\\OOC\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}NO_2\\SO_3\end{matrix}-Ca-\begin{matrix}O_2N\\SO_3\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}COO\\COO\end{matrix}>Ca$$

analysirt wurde.

20) Die Reduktion der Nitronaphtalsulfosäure gelang zwar, jedoch war die Amidonaphtalsulfosäure nie ganz rein zu erhalten.

21) Oxynaphtalsäureanhydrid lässt sich leicht sulfuriren. Das saure Natriumsalz der Oxynaphtalsulfosäure

$$O<\begin{matrix}OC\\OC\end{matrix}>C_{10}H_4<\begin{matrix}OH\\SO_3Na\end{matrix}$$

diente als Analysenmaterial.

22) Durch Verschmelzen des oxynaphtalsulfosauren Natriums mit Kalihydrat wurde ein Körper, der der Formel $C_{24}O_{11}H_9KS$ entspricht, erhalten.

23) Acenaphtenchinon bildet mit O-Phenylendiamin das Azin

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}C=N\\|\\C=N\end{matrix}>C_6H_4.$$

24) Das Eurhodin des Acenaphtenchinons war nicht analysenrein zu erhalten.

25) S-Tetramidobenzol kondensirt sich mit Acenaphtenchinon, jedoch konnte der Körper, der der Formel

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}C=N\\|\\C=N\end{matrix}>C_6H_2<\begin{matrix}N=C\\|\\N=C\end{matrix}>C_{10}H_6$$

entsprechen musste, nicht gereinigt werden.

26) Ein Naphtazin des Acenaphtenchinons wurde bei Anwendung von O-Naphtylendiamin erhalten; ihm kommt die Formel

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}C=N\\|\\C=N\end{matrix}>C_{10}H_6 \text{ zu.}$$

27) Hydroxylamin bildet mit Acenaphtenchinon ausser einem Dioxim ein Monoxim der Formel

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}C=O\\|\\C=N.OH.\end{matrix}$$

Es sei mir gestattet, auch an dieser Stelle meinen hochverehrten Lehrern Herrn Prof. Dr. *R. Nietzki* und Herrn Dr. *F. Anselm* für die freundliche Unterstützung, die sie mir während meines Studiums und besonders bei Ausführung vorliegender Arbeit zu Teil werden liessen, herzlichst zu danken.